云 南 植 物 研 究 2000，22（1）：85～89
Acta Botanica Yunnanica

蓝黄红菇的化学成分

高锦明[2]，董泽军[1]，刘吉开[1]*
([1] 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，云南 昆明 650204)
([2] 西北农林科技大学林学院，陕西 杨陵 712100)

摘要：从野生真菌蓝黄红菇 *Russula cyanoxantha* Schaeff. Fr. 子实体中分得 6 个化合物，经光谱法分别鉴定为 4 个麦角甾醇：5α，8α－epidioxy－(22E，24R)－ergosta－6，22－dien－3β－ol **1**，5α，8α－epidioxy－(24S)－ergosta－6－en－3β－ol **2**，(24S)－ergosta－7－ene－3β，5α，6β－triol **3**，(22E，24R)－ergosta－7，22－dien－3β，5α，6β－triol **4**（cerevisterol）以及 D－阿洛醇（D－allitol）和硬脂酸（stearic acid）。其中化合物 **1**、**2** 为麦角甾醇过氧化物。**3** 和 D－阿洛醇为首次发现存在于高等真菌中。

关键词：蓝黄红菇；子实体；红菇科；担子菌纲；麦角甾醇；过氧化物
中图分类号：Q 946　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**0253－2700(2000)01－0085－05

The Constituents of the Basidiomycetes *Russula cyanoxantha*

GAO Jin－Ming[2]，DONG Ze－Jun[1]，LIU Ji－Kai[1]
([1] *Laboratory of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*The Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204)
([2] *Faculty of Forestry College*，*Northwestern University of Agro－Forestry Science and Technology*，Yangling，Shaanxi 712100)

Abstract: Four known ergosterols，5α，8α－epidioxy－(22E，24R)－ergosta－6，22－dien－3β－ol **1**，5α，8α－epidioxy－(24S)－ergosta－6－en－3β－ol **2**，and (24S)－ergosta－7－ene－3β，5α，6α－triol **3**，(22E，24R)－ergosta－7，22－dien－3β，5α，6α－triol **4** and D－allitol and stearic acid have been isolated from the fruiting bodies of *Russula cyanoxantha*，their structures were determined by means of spectral methods. It is the first time to report the isolation of compound **3** and D－allitol from higher fungi.

Key words: *Russula cyanoxantha*；Fruiting bodies；Russulaceae；Basidiomycetes；Ergosterols，Peroxides

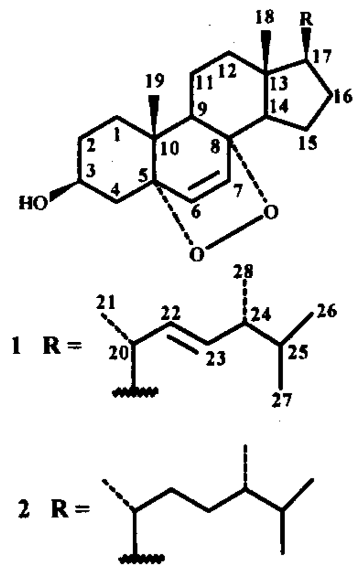
蓝黄红菇 *Russula cyanoxantha* Schaeff. Fr. 属担子菌纲红菇科红菇属食用菌，分布于我国大部分地区，其子实体提取物具有抗癌作用，对小白鼠肉瘤 180 和艾氏癌的抑制率分别为 70％和 60％（卯晓岚，1998）。有关其化学成分的研究至今未见报道。为了寻找其抗癌有效成分，从其子实体中首次分离鉴定了 6 个化合物，4 个麦角甾醇和 D－阿洛醇以及硬脂酸。据文献报道，化合物 **1** 体外对 L－1210 细胞株有极强的抗癌活性（LD_{50} = 3.5 μg/cm^3）（Matsueda 等，1985）和抑制 MCF－7 人乳腺癌和 Walker 256 肉瘤细胞株生长（Kahlos 等，1989），并对人体肝癌 PLC/PRF/5 和 KB 细胞表现抑制活性（Lin 等，

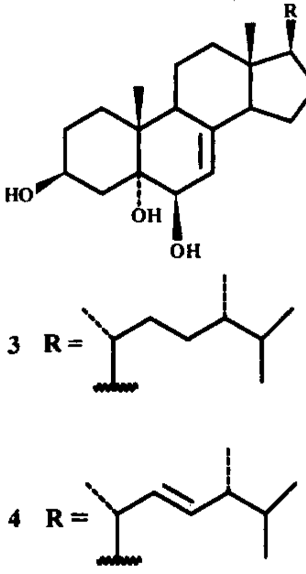
* 通讯联系人
收稿日期：1999－06－01，1999－06－28 接受发表

1991），浓度为 0.25 mmol/L 时能选择性地增强亚油酸（≤10 mmol/L）对 DNA 聚合酶 β 活性的抑制作用（Mizushina 等，1998）；此外，还具有抗炎（Yasukawa 等，1994）、抗补体（Casteel，1999）、免疫抑制（Fujimoto 等，1994）和促进血小板凝聚（Lu 等，1985）以及抗流感病毒（Casteel，1999）等作用。D－阿洛醇在自然界存在较罕见，曾于 1959 年从植物中发现（吴东儒，1987），高等真菌中系首次报道。蓝黄红菇抗癌成分究竟是化合物 1 还是其他活性成分，尚在研究之中。

化合物 1 为无色针晶，IR 谱显示羟基（3525，3309 cm^{-1}）和双键（1653 cm^{-1}）吸收带。^{13}C NMR（DEPT）谱给出 28 个碳信号，分别为 6 个甲基，7 个亚甲基，11 个次甲基（包括 4 个双键碳 δ 135.4，130.8；135.2，132.4 和 1 个接氧碳 66.5），4 个季碳（含有 2 个接氧碳 δ 82.1，79.4），结合 EIMS 给出的分子量 428，分子式应为 $C_{28}H_{44}O_3$。EIMS 特征碎片峰 m/z：410 $[M-H_2O]^+$，396 $[M-O_2]^+$，303 $[M-C_9H_{17}]^+$，251 $[M-H_2O-O_2-C_9H_{17}-H_2]^+$，示有 1 个羟基、1 个过氧桥和 1 个单烯侧链 C_9H_{17}，表明 1 属麦角甾醇过氧化物（Ma 等，1994）。^1H NMR 谱在 δ 5.11（J = 8.0，15.3Hz）和 5.19（J = 7.5，15.1Hz）处两组双二重峰及 IR 中 985，970 cm^{-1}中强峰，说明 C－22 立体构型为 E 式；C－28 甲基的 δ17.6±0.1 是诊断不饱和侧链甾醇 24R 构型的特征值，且甾醇 ABC 环系的结构改变对其侧链碳 δ 几乎不产生影响（Wright 等，1978），化合物 1 的 C－28 δ17.6 在此特征范围内，则 24 立体构型应为 R。通过上述特征分析和与文献（Ma 等，1994；Ishizuka 等，1997）比较，1 的结构推定为 5α,8α－epidioxy－(22E,24R)－ergosta－6,22－dien－3β－ol。

化合物 2 为无色针晶，根据^{13}C NMR 和 MS 数据，2 分子式应为 $C_{28}H_{46}O_3$，其组成比 1 多 2 个氢，即少 1 个双键。EIMS 特征碎片峰 m/z：412 $[M-H_2O]^+$，398 $[M-O_2]^+$（基峰），379 $[M-H_2O-O_2-H]^+$，339 $[M-O_2-C_3H_6OH]^+$，365 $[M-H_2O-O_2-CH_3]^+$，271 $[M-O_2-C_9H_{19}]^+$，251 $[M-H_2O-O_2-C_9H_{19}-H_2]^+$，说明 2 为麦角甾醇过氧化物（Ma 等，1994），且有 1 个饱和 C_9 侧链。对饱和侧链甾醇而言，24S 异构体的 C－26 和 C－27（差值为 2.8，而 24R（差值仅为 1.8 左右（Wright 等，1978），据此可推断化合物 2 的 C－24 立体构型应为 S。将^1H 和^{13}C NMR 谱数据与文献（Ma 等，1994；Ishizuka 等，1997）对照，确证 2 的结构为 5α，8α－epidioxy－(24S)－ergosta－6－en－3β－ol。这是首次从红菇科真菌中获得。





化合物 3 为无色结晶，IR 谱示有羟基（3441 cm^{-1}）和双键（1657 cm^{-1}）吸收带。

^{13}C NMR（DEPT）谱给出 28 个碳信号，其中 6 个甲基，9 个亚甲基，9 个次甲基（包括 1 个双键碳 δ 120.4，2 个接氧碳 67.6，74.3），4 个季碳（包括 1 个双键碳（141.6，1 个接氧碳 76.1），负离子 FAB－MS 显示分子离子相关峰 m/z 585（M＋153），**3** 的分子式应为 $C_{28}H_{48}O_3$，提示为多羟基甾醇。EIMS 在 m/z 414［M－H_2O］$^+$（基峰），399［M－H_2O－CH_3］$^+$，396［M－2H_2O］$^+$，381［M－2H_2O－CH_3］$^+$，287［M－H_2O－C_9H_{19}（边链）］$^+$，269［M－2H_2O－C_9H_{19}］$^+$，251［M－3H_2O－C_9H_{19}］$^+$处特征碎片峰，表明化合物 **3** 分子中含有 **3** 个羟基和 **1** 个饱和 C_9 边链。^1H NMR 谱显示 2 个接氧次甲基质子 δ 4.83（1H，H－3），4.33（1H，H－6）和 1 个烯质子 δ 5.74（1H，H－7）信号。同样，**3** 的 C－24 构型应为 S。通过上述特征分析和与文献（Iorizzi 等，1988；Madaio 等，1989）比较，**3** 的结构被推定为（24S）－ergosta－7－ene－3β，5α，6β－triol。化合物 3 最早于扇贝中发现（Iorizzi 等，1988），当时并未报道碳谱数据；此后又在海绵中发现（Madaio 等，1989），是以 24 位差向异构体的混合物报道的。这是首次被发现存在于高等真菌中。

实验部分

蓝黄红菇 *Russula cyanoxantha* Schaeff.Fr. 新鲜子实体采于云南哀牢山，标本由昆明植物研究所分类室刘培贵教授鉴定，熔点用四川大学科仪厂生产的 XRC－1 型显微熔点仪测定，温度计未校正。旋光由 JASCO－20 仪测定。IR 由 Bio－Rad FTS 仪测定。UV 由 UV210A 仪测定。NMR 由 Bruker AM－400 和 Bruker DRX－500 仪测定。MS 由 VG Auto Spec－3000 仪测定。薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。

将新鲜蓝黄红菇子实体用工业酒精提取，残渣干后（300 g）续用工业酒精提取 3 次，再用 $CHCl_3$/MeOH（1∶1）提取 3 次，将所有提取液减压浓缩合并，加水悬浮，用 $CHCl_3$ 萃取得膏状物 17g 和水溶液部分。水溶液部分浓缩后析出沉淀，过滤，沉淀经乙醇－水反复重结晶，得化合物 D－阿洛醇；膏状物经硅胶柱层析，石油醚－丙酮梯度洗脱，9∶1 洗脱部分经正己烷重结晶分别得到 **1** 和硬脂酸；6∶4 洗脱部分经石油醚－丙酮反复重结晶得到 **3**；9∶1 另一洗脱部分再经硅胶柱层析，石油醚－乙酸乙酯 7∶3 洗脱，分别用正己烷、氯仿反复重结晶得到 **2** 和 **4**。

化合物 **1**，无色针晶，IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3525，3309（OH），2957，2873，1653（C＝C），1459，1377［偕二甲基］，1046，1029，985，970，969，935，858（－O－O－）；EIMS m/z：428［M^+］，410，396，363，303，251，152，107，95，81，69；^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 **2**，无色针晶，mp 143～145℃，IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3372（OH），2957，2874，1650（C＝C），1465，1379［偕二甲基］，1047，1029，956，935，859（－O－O－）；EIMS m/z：430［M^+］，412，398（100），379，365，339，271，251，152，107，95，81，69；^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 **3**，无色结晶，mp 235～237℃，$[\alpha]_D^{22.9}$ －69.44°［（c 0.00162，C_5H_5N），文献值［α］$_D$－10°（Iorizzi 等，1988）］，IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3441（OH），2958，2871，1657（C＝C），1465，1382［偕二甲基］，1050，1031，969，940；FAB^-－MS（间硝基苄醇为载体）m/z：585（M＋153）；EIMS m/z：414（100），399，396，381，287，269，251，105，95，81，69；^1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 1。

表 1 化合物 1，2 和 3 的 ^1H and ^{13}C NMR 数据

Table 1 ^1H and ^{13}C NMR spectral data for compounds 1，2 in $CDCl_3$ and 3 in C_5D_5N

Position	1		2		3	
	C	H	C	H	C	H
1	34.7t		35.8t		32.6t	
2	30.2t		30.2t		33.8t	
3	66.5d	3.94 m	66.5d	3.95 m	67.6d	4.83 m
4	37.0t		39.1t		42.0t	3.03 dd (12.2，12.2)
5	82.1s		82.2s		76.1s	
6	135.4d	6.22 d (8.5)	135.4 d	6.22 d (8.5)	74.3 d	4.33 bd (5.1)
7	130.8d	6.48 d (8.5)	130.8 d	6.49 d (8.5)	120.4 d	5.74 bd (5.1)
8	79.4s		79.5s		141.6s	
9	51.2d		51.2d		43.8d	
10	37.0s		37.0s		38.1s	
11	23.4t		23.5t		22.4t	
12	39.4t		39.1t		40.1t	
13	44.6s		44.8s		43.9s	
14	51.7d		51.6d		55.2d	
15	20.6t		20.7t		23.5t	
16	28.6t		28.2t		28.2t	
17	56.3d		56.4d		56.5d	
18	12.9q	0.86 s	12.6q	0.77 s	12.3q	0.63 s
19	18.2q	1.06 s	18.2q	0.89 s	18.8q	1.53 s
20	39.7d		39.5d		37.0d	
21	20.9q	0.97 d (6.6)	18.8q	0.86 d (5.4)	19.3q	0.97 d (6.8)
22	135.2d	5.11 dd (15.3 ，8.0)	33.6t		34.0t	
23	132.4d	5.19 dd (15.1，7.5)	30.6t		31.2t	
24	42.8d		39.5d		39.4d	
25	33.1d		31.5d		31.8d	
26	19.9q	0.83 d (5.0)	17.7q	0.75 d (6.8)	17.8q	0.85 d (6.8)
27	19.6q	0.82 d (5.0)	20.5q	0.75 d (6.7)	20.7q	0.79 d (6.8)
28	17.6q	0.89 d (5.3)	15.5q	0.88 d (6.5)	15.7q	0.78 d (6.8)

化合物 4，无色结晶，EIMS m/z ：430 [M^+，$C_{28}H_{46}O_3$]，412 [$M-H_2O$]$^+$，394 [$M-2H_2O$]$^+$，379 [$M-2H_2O-CH_3$]$^+$，376 [$M-3H_2O$]$^+$，305 [$M-C_9H_{17}$]$^+$，269 [$M-2H_2O-C_9H_{17}$]$^+$，251 [$M-3H_2O-C_9H_{17}$]$^+$，107，95，81，69；^1H NMR（400MHz，$CDCl_3$）δ：5.30（1H，bd，4.9，H－7），5.21（1H，dd，15.2，7.04，H－23），5.16（1H，dd，15.2，7.84，H－22），4.06（1H，m，H－3），3.60（1H，bd，4.9，H－6），0.57（3H，s，H_3－18），1.06（3H，s，H_3－19），1.00（3H，d，6.64，H_3－21），0.89（3H，d，6.92，H_3－28），0.82（3H，d，6.56，H_3－26），0.80（3H，d，6.52，H_3－27）。**上述波谱数据与文献数据**（Iorizzi **等**，1988；Kawagishi **等**，1988）**相吻合。故** 4 **的结构被推定为已知的**（22E，24R）－ergosta－7，22－dien－3β，5α，6α－triol（cerevisterol）。

D －阿洛醇，无色针晶，$C_6H_{14}O_6$，$[\alpha]_D^{20.7}+0°$（c 0.00360，H_2O）**为内消旋，无光学活性的糖醇只有** D －**阿洛醇和** D －**半乳醇**（galactitol），**其熔点的文献值分别为** 150～151

和 188.5℃（吴东儒，1987），而实测值 154.5～156 ℃与 D －阿洛醇的基本一致。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3271，2959，2936，1461，1377，1351，1332，1304，1092，1025，932，890，874，712，624；^{1}H NMR（400MHz，C_5D_5N）δ：4.36（q，4H），4.54（m，7H），4.86（d，3H）；^{13}C NMR（400MHz，DMSO－d6）δ：73.45（d，C－3，C－4），72.33（d，C－2，C－5），65.54（t，C－1，C－6）；EIMS m/z（100%）：183［MH］$^{+}$（36.4），146（15.2），133（70.2），115（25.8），103（73），93（53），85（49.5），74（84），73（100），61（88.8）。根据上述波谱数据和理化性质，该化合物的结构被确定为 D －阿洛醇（D－allitol）。

硬脂酸，白色结晶，mp 67～69 ℃，IR，^{1}H 和 ^{13}C NMR，MS 波谱数据都与文献中硬脂酸（Dupont 等，1997）完全一致。

致谢　承蒙纪大干和刘培贵二位研究员的支持和帮助。

参　考　文　献

卯晓岚编，1998．中国经济真菌〔M〕．北京：科学出版社，367

吴东儒主编，1987．糖类的生物化学〔M〕．上海：高等教育出版社，157

Casteel D A，1999．Peroxy natural products〔J〕．*Nat Prod Rep*，**16**，55－73

Dupont M P，Llabres G，Delaude C *et al*，1997．Sterolic and triterpenoidic constituents of stem bark of *Drypetes gossweileri*〔J〕．*Planta Med*，**63**，282～284

Fujimoto H，Nakayama M，Nakayama Y *et al*，1994．Isolation and characterization of immunosuppressive components of three mushrooms，*Pisolithus tinctorius*〔J〕．*Microporus flabelliformis and Lenzites Betulina*，**42**(3)：694

Ishizuka T，Yaoita Y，Kikuchi M，1997．Sterols from the fruit bodies of *Grifola frondosa*〔J〕．*Chem Pharm Bull*，**45**：1756～1760

Iorizzi M，Minale L，Riccio R *et al*，1988．Polar steroids from the marine Scallop *Patinopecten yessoensis*〔J〕．*J Nat Prod*，**51**(6)：1098～1103

Lin C N，Tome W P，Won S J，1991．Novel cytotoxic principles of Formosan *Ganoderma lucidum*〔J〕．*J Nat Prod*，**54**(4)：998～1002

Lu W，Adachi I，Kano K *et al*，1985．Platelett aggregation potentiators from Cho－Rei〔J〕．*Chem Pharm Bull*，**33**(11)：5083～5087

Kahlos K，Kangas L，Hiltunen R *et al*，1989．Ergosterol peroxide，an active compound from *Inonutus radiatus*〔J〕．*Planta Med*，**55**(4)：389～390

Kawagishi H，Katsumi R，Sazawa T *et al*，1988．Cytotoxic steroids from the mushroom *Agaricus blazei*〔J〕．*Phytochemistry*，**27**(9)：2777～2779

Matsueda S and Katsukura Y，1985．Antitumor－active photochemical oxidation products of provitamin D〔J〕．*Chem Ind*，411

Mizushina Y，Watanabe I，Togashi H *et al*，1998．An ergosterol peroxide，a natural product that selectively enhances the inhibitory effect of linoleic acid on DNA polymerase β．*Biol Pharm Bull*，**21**(5)：444～448

Ma W G，Li X C，Wang D Z *et al*，1994．Ergosterol peroxides from *Cryptoporus volvatus*．*Acta Bot Yunn*（云南植物研究），**16**(2)：196～200

Madaio A，Piccialli V，Sica D *et al*，1989．New polyhydroxysterols from the Dictyoceratid sponges *Hippospongia communis*，*Spongia officinalis*，*Ircinia variabilis*，and *Spongionella gracilis*〔J〕．*J Nat Prod*，**52**(5)：952～961

Wright J L C，Mcinnes A G，Shimizu S *et al*，1978．Identification of C－24 alkyl epimers of marine sterols by ^{13}C NMR spectroscopy〔J〕．*Can J Chem*，**56**：1898～1903

Yasukawa k，Aoki T，Takido M *et al*，1994．Inhibitory effects of ergosterol isolated from the edible mushroom *Hypsizigus marmoreus* on TPA－induced inflammatory ear oedema and tumor promotion in mice〔J〕．*Phytother Res*，**8**：10～13